

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/24631 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 25/28 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09268
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. September 2000 (19.09.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 47 147.9 1. Oktober 1999 (01.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PODSZUN, Wolfgang [DE/DE]; Roggendorfstrasse 55, 51061 Köln (DE). CHRISTENSEN, Björn [DE/DE]; Solingerstrasse 35, 51371 Leverkusen (DE). SCHICK, Norbert [DE/DE]; Mittelpilghauser Weg 42, 42657 Solingen (DE). KRÜGER, Joachim [DE/DE]; Meisburgstrasse 20, 40789 Monheim (DE). WOLF, Hilmar [DE/DE]; Zum Bräuhaus 14, 40764 Langenfeld (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROCAPSULES

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELN

(57) Abstract: The invention relates to novel microcapsules that consist of I) an envelope produced of a polymer material and II) an envelope content of a1) a continuous solid polymer phase, a2) a liquid oil phase, a3) at least one agrochemical active ingredient, a4) at least one oil-soluble dispersant and a5) optionally additives. The content of the agrochemical active ingredient based on the overall weight of the capsule ranges between 1 and 75 % by weight. The invention also relates to a method for producing said novel microcapsules and to the use thereof for the application of agrochemical active ingredients.

(57) Zusammenfassung: Neue Mikrokapseln, die aus I) einer Hülle aus Polymermaterial und II) einem Hülleninhalt aus: a1) einer kontinuierlichen festen Polymerphase, a2) einer flüssigen Ölphase, a3) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff, a4) mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel und a5) gegebenenfalls Zusatzstoffen, bestehen, wobei der Gehalt an agrochemischem Wirkstoff in Bezug auf das Gesamtgewicht der Kapseln zwischen 1 und 75 Gew.-% liegt, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Mikrokapseln und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

WO 01/24631 A1

Mikrokapseln

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mikrokapseln, die agrochemische Wirkstoffe
5 enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mikrokapseln und deren Verwendung
zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

Die Mikroverkapselung ist eine Methode, die schon seit langer Zeit angewandt wird,
um beispielsweise Farbstoffe, Tinten, Aromen, pharmazeutische Wirkstoffe oder
10 Agrochemikalien in Zubereitungen zu überführen, aus denen die eingeschlossenen
Komponenten unter kontrollierten Bedingungen freigesetzt werden.

So sind aus der WO 95/13698 bereits Mikrokapseln bekannt, die eine feste, biolo-
gisch aktive Verbindung, dispergiert in einer Flüssigkeit enthalten.

15 Die WO 92/10285 beschreibt Mikrokapseln, die agrochemische Wirkstoffe, wie
Herbizide, Insektizide oder Fungizide oder auch Düngemittel enthalten und ein
temperaturabhängiges Permeabilitätsprofil aufweisen. Weiterhin wird in der WO
91/12884 ein Verfahren offenbart, nach dem sich thermo- und/oder photo-
20 empfindliche Mikrokapseln herstellen lassen.

Ferner betrifft die EP-A 0 270 742 Mikrokapseln, deren Inhaltsstoffe Fungizide sind
und deren Kapselwände aus Polyamid oder Polyurethan bestehen.

25 Die GB-A 2 011 341 ist auf ein spezielles Verfahren zur Mikroverkapselung durch
Phasen-Grenzflächen-Kondensation gerichtet, bei dem eine reaktive Amin-Kompo-
nente aus einem Salz freigesetzt wird.

Aus der US-A 4 285 720 ist ein Verfahren zur Mikroverkapselung von mit Wasser
30 nicht mischbarem Material bekannt, bei dem die Kapselwand als Polyharnstoffhülle

aus einem Isocyanat-Monomer und Wasser ohne Zusatz einer weiteren Reaktivkomponente gebildet wird.

5 Schließlich betreffen die JP-A 1998-059 811 und die JP-A 1998-182 319 Mikrokapseln mit einer Hülle aus Polyharnstoff und einem Kern aus Polyurethan-Gel, welches Allylisothiocyanat als flüssigen Wirkstoff enthält.

10 Nachteilig an den vorbeschriebenen Mikrokapseln ist ihre relativ geringe mechanische Stabilität, die bei vielen Anwendungen unerwünscht ist. So kann bei agrochemische Wirkstoffe enthaltenden Mikrokapseln, die im allgemeinen als wässrige Dispersionen eingesetzt werden, durch mechanische Beanspruchung, wie sie beim Pumpen, Fördern, Rühren oder Verspritzen auftritt, eine Beschädigung der Hülle und damit verbunden eine unerwünschte vorzeitige Freisetzung der Wirkstoffe auftreten.

15 Ein weiterer Nachteil der bekannten Mikrokapseln besteht darin, dass die Hüllen beschädigt werden oder sogar aufplatzen, wenn die Kapseldispersion nach der Ausbringung im Freiland witterungsbedingt eintrocknet oder Zyklen aus Eintrocknen und Wiederbefeuchten unterworfen wird.

Es wurden nun Mikrokapseln gefunden, die aus

20

- I) einer Hülle aus Polymermaterial und
- II) einem Hülleninhalt aus

25

- a1) einer kontinuierlichen festen Polymerphase,
- a2) einer flüssigen Ölphase,
- a3) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- a4) mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel und
- a5) gegebenenfalls Zusatzstoffen,

30

bestehen,

wobei der Gehalt an agrochemischem Wirkstoff in Bezug auf das Gesamtgewicht der Kapseln zwischen 1 und 75 Gew.-% liegt.

5 Weiterhin wurde gefunden, dass sich erfindungsgemäße Mikro kapseln herstellen lassen, indem man

A) eine organische Phase aus

- 10 a0) Monomeren, die eine kontinuierliche feste Polymerphase bilden können,
a2) einer flüssigen Ölphase,
a3) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
a4) mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel,
a5) gegebenenfalls Zusatzstoffen,
15 a6) gegebenenfalls Initiatoren und Katalysatoren und
a7) gegebenenfalls mindestens einer öllöslichen Wandbildungskomponente,

20 B) in einer wässrigen Phase aus

- b1) Wasser,
b2) mindestens einem wasserlöslichen Dispergiermittel und
b3) mindestens einer wasserlöslichen Wandbildungskomponente,

25 unter Rühren bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C zu feinen Tröpfchen verteilt,

- C) dann unter Ausbildung von Mikro kapseln reagieren lässt und
D) danach unter Temperaturerhöhung aushärten lässt.

30

Schließlich wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mikro kapseln sehr gut zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen geeignet sind, insbesondere für Spritzapplikation und zur Saatgutbehandlung.

- 5 Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungsgemäßen Mikro kapseln besser zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen, insbesondere von festen Wirkstoffen geeignet sind als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Zubereitungen. Unerwartet ist vor allem, dass die erfindungsgemäßen Mikro kapseln trotz dünner Kapselwände eine wesentlich höhere mechanische Stabilität aufweisen
10 als ähnliche vorbeschriebene Formulierungen dieses Typs.

- Die erfindungsgemäßen Mikro kapseln zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. So sind sie in der Lage, die aktiven Komponenten über einen recht langen Zeitraum in gleichmäßiger Menge freizusetzen. Von besonderem Vorteil ist schließlich
15 auch, dass die erfindungsgemäßen Mikro kapseln unter den in der Praxis auftretenden mechanischen Beanspruchungen weitestgehend stabil sind.

- Als Polymermaterial für die Hülle (I) der erfindungsgemäßen Mikro kapseln kommen vorzugsweise Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyamide, Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Phenol-Formaldehyd-Harnstoff-Kondensationsprodukte und
20 Gelatine, einschließlich gehärteter Gelatine und Gelatinekompleksoazervate, beispielsweise Kompleksoazervate aus Gelatine und Gummi arabicum, in Frage. Besonders bevorzugt sind Hüllen aus Polyharnstoff.

- 25 Derartige Polyharnstoffhüllen können vorzugsweise durch Phasengrenzflächen-Polyaddition von Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten und Diaminen und/oder Polyaminen erzeugt werden.

- Die in den erfindungsgemäßen Mikro kapseln vorhandene feste Polymerphase (a1)
30 kann zu unterschiedlichen Polymerklassen gehören. So kann das Polymer

beispielsweise aus polymerisierten Einheiten von Vinylmonomeren und Vernetzern bestehen.

Vinylmonomere im Sinne der Erfindung sind in erster Linie aromatische Vinylverbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol, Ethylvinylbenzol, Vinylnaphthalin und (Meth)acrylsäureester wie zum Beispiel Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylethylacrylat, Phenylethylmethacrylat, Phenylpropylacrylat, Phenylpropylmethacrylat, Phenyl-nonylacrylat, Phenyl-nonylmethacrylat, 3-Methoxybutylacrylat, 3-Methoxybutylmethacrylat, Butoxyethylacrylat, Butoxyethylmethacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Furfurylacrylat, Furfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat und Tetrahydrofurfurylmethacrylat. Weitere geeignete Vinylmonomere sind Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat und Vinylpropionat.

Bevorzugt sind Vinylmonomere mit C_4 - C_{22} -Alkylresten, wie n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Vinylaurat, Vinylstearat, und Vinyladipat.

Bevorzugt sind auch Mischungen unterschiedlicher Vinylmonomere.

25

Als Beispiele für besonders bevorzugte (Meth)acrylsäureester seien genannt:

n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzyl-

30

methacrylat, Phenylethylacrylat, Phenylethylmethacrylat, Phenylpropylacrylat, Phenylpropylmethacrylat, Phenylnonylacrylat, Phenylnonylmethacrylat, 3-Methoxybutylacrylat, 3-Methoxybutylmethacrylat, Butoxyethylacrylat, Butoxyethylmethacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Furfurylacrylat, Furfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat und Tetrahydrofurfurylmethacrylat.

Als Vernetzer seien beispielhaft genannt Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Neopentylglycol-dimethacrylat, Hexandioldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythritol-tetramethacrylat und Divinylbenzol.

Die kontinuierliche feste Polymerphase (a1) kann auch aus Polyurethan oder Polyharnstoff bestehen. Polyurethane sind bevorzugt. Geeignete Polyurethane sind aus aliphatischen und/oder aromatischen Isocyanaten und Di- oder Polyolen herstellbar. Unter Isocyanaten werden im vorliegenden Zusammenhang difunktionelle und multifunktionelle aromatische und aliphatische Isocyanate verstanden. Beispielhaft seien genannt: m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluolendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(2-methylphenylisocyanat), Hexamethylendiisocyanat; 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl-diisocyanat). Als Diole können Polyester und Polyetherdiole eingesetzt werden. Bevorzugt sind Polyetherdiole auf Basis von Polyethylenoxid, Polyethylenoxid/Polypropylenoxid und Tetrahydrofuran. Zur Erzielung von Vernetzung können anteilmäßig auch Polyolverbindungen, wie ethylenoxidverlängertes Trimethylolpropan oder Rizinusöl verwendet werden.

Weitere geeignete Polymere (a1) sind Polyester, Polyamide sowie Kondensationsprodukte aus Phenolen, Harnstoff und Formaldehyd.

Für die flüssige Ölphase (a2) sind pflanzliche und tierische Öle, synthetische Öle und Mineralöle geeignet. Bevorzugt werden Mineralöle. In Frage kommen sowohl destillativ gereinigte Mineralöle als auch nicht destillierte Öle, sogenannte Rückstandsöle. Besonders bevorzugt werden Mineralöle mit einem Siedepunkt von
5 75 bis 370 °C, insbesondere von 100 bis 370 °C. In vielen Fällen sind Mineralöle mit einem hohen Paraffin- und Isoparaffinanteil gut geeignet.

Unter agrochemischen Wirkstoffen (a3) sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt
10 seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Molluskizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Pflanzennährstoffe und Repellents. Feste agrochemische Wirkstoffe werden bevorzugt.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

15 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azacozol,
20 nazol,
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat
25 (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,
Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
30 Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

- Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,
- 5 Guazatine,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
- 10 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,
- 15 Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Quinoxifen, Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram,
- 8-tert.-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propyl-amino)-methyl-1,4-dioxa-spiro-[4,5]decan,
- 25 N-(R)-(1-(4-Chlorphenyl)-ethyl)-2,2-dichlor-1-ethyl-3t-methyl-1r-cyclopropan-carbonsäureamid (Diastereomeregemisch oder einzelne Isomere), [2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester, 1-Methyl-cyclohexyl-1-carbonsäure-(2,3-dichlor-4-hydroxy)-anilid,
- 30 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion und

1-(3,5-Dimethyl-isoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5-f]-benzimidazol.

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

- 5 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

- 10 Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarb-
15 oxin, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin,
20 Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthion, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
25 Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox,
30 Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-
 cyhalothrin, Lufenuron,
 Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Metha-
 midophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Mono-
 5 crotophos, Moxidectin,
 Naled, NC 184, Nitenpyram,
 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
 Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phos-
 phamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Pro-
 10 mecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos,
 Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
 Quinalphos,
 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
 Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Teme-
 15 phos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam,
 Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin,
 Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron,
 Trimethacarb,
 Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

20

Als Beispiele für Molluskizide seien Metaldehyd und Methiocarb genannt.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlor-
 25 picolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB,
 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkan-
 säureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypop-
 methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon;
 Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham;
 30 Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metola-
 chlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin

und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxymid, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; 5 Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tri- 10 benuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, 15 Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane. Desweiteren seien 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-metylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide und Benzoessäure,2-(((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester genannt.

20

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

25

Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

30

Als Beispiele für Repellents seien Diethyl-tolylamid, Ethylhexandiol und Buto-pyrnoxyl genannt.

Die erfindungsgemäßen Mikroapseln enthalten eines oder mehrere öllösliche Dispergiermittel (a4).

Als öllösliche Dispergiermittel (a4) sind beispielsweise Fettsäuren, Fettsäureester und besonders Fettsäureamide geeignet. Beispielhaft seien genannt Dekancarbon-
säureamid und Dodekancarbonsäureamid. Gut geeignet sind auch öllösliche Poly-
merisate mit einem Molekulargewicht von 2 000 bis 1 000 000. Bevorzugt sind Poly-
merisate mit einem Anteil von einpolymerisierten Einheiten von C₈- bis C₂₂-Alkyl-
(meth)acrylaten und/oder Vinylester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren. Beispielhaft
seien Polymerisate mit einpolymerisierten Einheiten von Stearylmethacrylat, Lauryl-
methacrylat und Vinylstearat genannt. Besonders gut geeignet sind Copolymerisate
aus C₈- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylaten bzw. Vinylester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren
mit hydrophilen Monomeren. Unter hydrophilen Monomeren werden in diesem
Zusammenhang polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen, die ganz
oder teilweise (zu mehr als 2,5 Gew.-% bei 20°C) in Wasser löslich sind, verstanden.
Als Beispiele seien genannt: Acrylsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze,
Methacrylsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Hydroxyethylmethacrylat,
Hydroxyethylacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonometh-
acrylat, Triethylenglykol-monoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetra-
ethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Glycerinmono-
acrylat, Aminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid,
Methacrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol. Bevorzugt werden Amino-
ethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid,
Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol.

Besonders bevorzugte öllösliche Dispergiermittel sind Copolymerisate aus

- 75 - 99 Gew.% C₈- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylat und/oder Vinylester von C₈-
bis C₂₂-Carbonsäuren und

- 1 - 25 Gew.% hydrophilem Monomer aus der Gruppe Aminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol.

5 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können solche Zusatzstoffe (a5) enthalten, die üblicherweise in Pflanzenbehandlungsmitteln als Additive eingesetzt werden. Hierzu gehören zum Beispiel Farbstoffe, Antioxidantien und Kältestabilisatoren.

10 Als Farbstoffe kommen lösliche Farbstoffe oder wenig lösliche Farbpigmente in Betracht, wie beispielsweise Titandioxid, Farbruss oder Zinkoxid.

Als Antioxidantien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Bevorzugt sind sterisch gehinderte Phenole und alkylsubstituierte Hydroxyanisole und Hydroxytoluole.

15 Als Kältestabilisatoren kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen Harnstoff, Glycerin oder Propylenglykol.

20 Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Mikrokapseln innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegen die Anteile

25 - an Hülle (I) im allgemeinen zwischen 2 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 16 Gew.-%,

- an kontinuierlicher fester Polymerphase (a1) im allgemeinen zwischen 10 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 40 Gew.-%,

30 - an flüssiger Ölphase (a2) im allgemeinen zwischen 12 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12 und 50 Gew.-%

- an agrochemischen Wirkstoffen (a3) im allgemeinen zwischen 1 und 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 60 Gew.-%,
- 5 - an öllöslichem Dispergiermittel (a4) im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-% , jeweils bezogen auf die Mikrokapseln und
- an Zusatzstoffen im allgemeinen zwischen 0 und 20 Gew.-%, vorzugsweise
10 zwischen 0 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (I) und (II).

Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Mikrokapseln kann innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Sie liegt im allgemeinen zwischen 1 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 µm, besonders bevorzugt zwischen 5 und
15 30 µm. Der Kern der erfindungsgemäßen Mikrokapseln ist vorzugsweise mehrphasig, besonders bevorzugt dreiphasig. Innerhalb der Mikrokapseln bildet die Polymerphase eine vorzugsweise offene Schwammstruktur, deren Poren das Öl ausfüllt. Der Wirkstoff befindet sich überwiegend als fein dispergierte Phase in der Ölphase.

20

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können entweder als feste Partikel oder als Dispersion fester Teilchen in einer wässrigen Phase vorliegen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln erfolgt in der Weise, dass man
25 eine organische Phase aus den unter (A) genannten Komponenten in einer wässrigen Phase aus den unter (B) genannten Komponenten unter Rühren bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C zu feinen Tröpfchen verteilt, dann unter Ausbildung der Mikrokapsel-Hüllen aus den Wandbildungskomponenten (a7) und (b3) reagieren lässt und schließlich unter Temperaturerhöhung die Monomeren (a0) aushärtet.

30

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens für die organische Phase benötigten Komponenten (a2) bis (a5) sind durch die oben ausgeführten Bestandteile dieser Gruppen charakterisiert.

5 Als Monomere (a0), die eine kontinuierliche feste Phase bilden können, kommen diejenigen Monomeren in Betracht, die zur Bildung der unter (a1) genannten Polymeren geeignet sind. Derartige Monomere wurden bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Komponenten (a1) genannt.

10 Außerdem sind in der organischen Phase gegebenenfalls auch Initiatoren und Katalysatoren (a6), die zur Härtung von Monomeren dienen, sowie gegebenenfalls öllösliche Wandbildungskomponenten (a7) enthalten.

Als Initiatoren zur Aushärtung von vinylischen Monomeren kommen vorzugsweise
15 in Frage:

Peroxiverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis(p-chlorbenzoylperoxid), Dicyclohexylperoxidicarbonat, tert.-Butylperoxoat, 2,5-Bis-(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan und tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, desweiteren
20 Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril).

Für die Aushärtung von Isocyanaten mit Di- oder Polyolen zu Polyurethanen sind beispielsweise organische Zinnverbindungen, wie Dibutylzinndilaurat und tertiäre
Amine, wie Triethylamin als Katalysatoren geeignet.

25 Öllösliche Wandbildungskomponenten (a7) kommen dann zum Einsatz, wenn Hüllen aus Polyharnstoff, oder Polyamid aufgebaut werden sollen. Für Polyharnstoff sind dies die oben genannten difunktionellen und multifunktionellen aromatischen oder aliphatischen Isocyanate; für Polyamide sind es Dicarbonsäuredichloride, wie z.B.
30 Bernsteinsäuredichlorid, Sebacinsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid und Adipinsäuredichlorid.

Die organische Phase wird gründlich gemischt, vorzugsweise mit Hilfe von Mühlen, insbesondere Kugelmühlen und Perlmühlen, wobei die Partikel von festen agrochemischen Wirkstoffen (a3) zu Teilchengrößen von 0,1 bis 5 µm, vorzugsweise 0,2 bis 2 µm zerkleinert werden. Die erhaltene homogenisierte organische Phase ist in der Regel absetzstabil, d.h. die Wirkstoffpartikel bzw. -tröpfchen sedimentieren in Zeiträumen von Minuten bis zu einigen Stunden nicht.

Die organische Phase wird in einer wässrigen Phase zu Tröpfchen verteilt. Dabei werden Mischaggregate mit hohen Scherkräften, insbesondere Schnellrührer und Rotor-Stator-Mischer verwendet. Die gebildete Tröpfchengröße beträgt dabei 1 bis 100 µm, vorzugsweise 5 bis 50 µm, besonders bevorzugt 5 bis 30 µm. Die Teilchengröße kann über die Größe der Scherkräfte, bzw. die Drehzahl des Rührers oder Mischers eingestellt werden.

Die wässrige Phase enthält mindestens ein wasserlösliches Dispergiermittel (b2). Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck einsetzbaren Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien natürliche und synthetische, wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern sowie Ligninsulfonsäure. Gut geeignet sind auch Mischungen aus verschiedenen Dispergiermitteln, beispielsweise Mischungen aus Polyvinylalkohol und Ligninsulfonsäure-Natrium-Salz. Die Menge an Dispergiermittel beträgt im allgemeinen 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase.

Die wässrige Phase enthält mindestens eine wasserlösliche Wandbildungskomponente (b3). Darunter werden Substanzen verstanden, die durch physikalische Ausfällung oder chemische Reaktion, gegebenenfalls in Kombination mit der

öllöslichen Wandbildungskomponente (a7) ein Polymer an der Grenzfläche zwischen organischer Phase und wässriger Phase bilden.

Erfindungsgemäß besonders gut geeignete Polymere für die Hülle sind Polyharnstoffe, Polyamide, Gelatine und Formaldehydharze.

Zur Herstellung von Polyharnstoffhüllen und Polyamidhüllen werden der wässrigen Phase Diamine oder Polyamine zugesetzt, die mit Isocyanaten bzw. Dicarbonsäuredichloriden aus der organischen Phase zu Polyharnstoffen bzw. Polyamiden reagieren. Als Diamin ist insbesondere Ethylendiamin zu nennen. Als Polyamine kommen bevorzugt Diethylentriamin und Triethylentetramin infrage. Besonders dichte Hüllen werden erzielt, wenn zumindest anteilmäßig Polyamine verwendet werden. Für diese Reaktion wird eine Temperatur von 20 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 60°C angewendet. Die Reaktionszeit dauert 0,5 bis 5 Stunden.

Bei der Herstellung von gelatinehaltigen Hüllen löst man Gelatine in der wässrigen Phase in basischem oder neutralem Medium bei einer Temperatur oberhalb der Gelierungstemperatur von 37°C, beispielsweise bei 40°C auf, gibt ein anionisches Polymer zur Koazervatbildung hinzu, stellt beispielsweise durch Hinzufügen von Citronensäure auf einen pH-Wert zwischen 3,5 und 5,0 ein und kühlt auf Temperaturen zwischen 0°C und 20°C ab.

Als anionische Polymere eignen sich dabei sowohl natürliche Polymere, wie Gummi arabicum als auch synthetische Polymere. Geeignete synthetische anionische Polymere sind alkalisch gestellte Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von z.B. Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und/oder Carboxymethylcellulose.

Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln, wie z.B. Formaldehyd oder Glutardialdehyd gehärtet werden, wobei zur guten Durchhärtung ein alkalischer

pH-Wert eingestellt wird. Die Bildung und Aushärtung der Gelatinehülle dauert im allgemeinen mehrere Stunden.

5 Zur Bildung von Hüllen aus Formaldehydharzen werden der wässrigen Phase Formaldehyd und phenolische und/oder aminische Reaktivkomponenten zugesetzt. Als phenolische Reaktivkomponenten sind dabei beispielsweise Phenol, Resorcin und Brenzkatechin geeignet. Beispiele für aminische Reaktivkomponenten sind Harnstoff, Melamin und Ammoniak-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, wie Hexamethylen-tetramin. Die Formaldehydharze werden bei erhöhter Temperatur von be-
10 spielsweise 50 bis 90°C bei saurem pH-Wert gebildet.

Bei der Aushärtung der Monomeren im Schritt (D) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Temperatur innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 60°C und 100°C,
15 vorzugsweise zwischen 70°C und 100°C. Die Aushärtung dauert 1 bis einige Stunden. Die Rührgeschwindigkeit ist in diesem Reaktionsschritt unkritisch. Es genügen niedrige Rührgeschwindigkeiten, die ausreichen, um die gebildeten Kapseln in Schwebe zu halten.

20 Nach der Aushärtung können die Mikrokapseln in Dispersion verbleiben oder mit üblichen Methoden, z.B. durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach ein oder mehreren Wäschen getrocknet werden.

25 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln eignen sich hervorragend zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum. Außerdem weisen sie eine hohe mechanische Stabilität auf.

30 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können als solche entweder in fester Form oder als Suspensionen, gegebenenfalls nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, in

der Praxis eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Gießen, Verspritzen, Versprühen oder Verstreuen.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen kann
5 innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Mikrokapseln.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 a) Wirkstoff-Dispersion

Ein Gemisch aus 750 g Imidacloprid, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C
10 in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

b) Mikrokapseln

15 Es werden 102 g der Dispersion aus a), 27,1 g Stearylmetacrylat, 3,0 g Hexamethyldimethacrylat, 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 4,9 g Toluoldiisocyanat und 3,7 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,8 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,3 g
20 Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhandene Mischung versetzt man mit 5,8 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf
25 55°C erhöht und dann 2 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer Dispersion von Mikrokapseln; die Teilchengröße beträgt 2 bis 25 µm; der Wirkstoffgehalt 8,4 Gew.-%.

Beispiel 2**a) Wirkstoff-Dispersion**

- 5 Ein Gemisch aus 760 g Benzoesäure, 2-((((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester-Natriumsalz, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017); 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile
- 10 Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

b) Mikroapseln

- 15 Es werden 102 g der Dispersion aus a), 27,1 g Stearylmetacrylat, 3,0 g Hexamethyldimethacrylat, 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 4,9 g Toluoldiisocyanat und 3,7 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,8 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,3 g
- 20 Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhandene Mischung versetzt man mit 5,8 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf
- 25 55°C erhöht und dann 2 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer Dispersion von Mikroapseln; die Teilchengröße beträgt 2 bis 10 µm; der Wirkstoffgehalt 7,5 Gew.-%.

Beispiel 3**a) Wirkstoff-Dispersion**

- 5 Ein Gemisch aus 760 g Tebuconazole, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

10

b) Mikroapseln

- Es werden 102 g der Dispersion aus a), 27,1 g Stearylmetacrylat, 3,0 g Hexamethylendimethacrylat, 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 4,9 g Toluoldiisocyanat und 3,7 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,8 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,3 g Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhandene Mischung versetzt man mit 5,8 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 55°C erhöht und dann 2 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer Dispersion von Mikroapseln; die Teilchengröße beträgt 2 bis 10 µm; der Wirkstoffgehalt 8,5 Gew.-%.

25

Beispiel 4**a) Wirkstoff-Dispersion**

5 Ein Gemisch aus 760 g Dichlobenil, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

10

b) Mikrokapseln

Es werden 102 g der Dispersion aus a), 27,1 g Stearylmetacrylat, 3,0 g Hexamethyldimethacrylat, 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 4,9 g Toluoldiisocyanat und 3,7 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,8 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,3 g Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhandene Mischung versetzt man mit 5,8 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 55°C erhöht und dann 2 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer Dispersion von Mikrokapseln; die Teilchengröße beträgt 2 bis 20 µm; der Wirkstoffgehalt 8,5 Gew.-%.

20

25

Beispiel 5**a) Wirkstoff-Dispersion**

5 Ein Gemisch aus 760 g Tebuconazole, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

10

b) Mikrokapseln

Es werden 107 g der Dispersion aus a), 28,1 g Stearylmetacrylat, 3,1 g Hexamethyldimethacrylat, 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,5 g Toluoldiisocyanat und 1,8 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,8 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,3 g Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhandene Mischung versetzt man mit 5,8 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 55°C erhöht und dann 2 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer Dispersion von Mikrokapseln; die Teilchengröße beträgt 2 bis 10 µm; der Wirkstoffgehalt 8,5 Gew.-%.

20

25

Beispiel 6**a) Wirkstoff-Dispersion**

- 5 Ein Gemisch aus 760 g Thiacloprid, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

10

b) Mikrokapseln

- Es werden 107 g der Dispersion aus a), 28,1 g Stearylmetacrylat, 3,1 g Hexamethyldimethacrylat, 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,5 g Toluoldiisocyanat und 1,8 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,8 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,3 g Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhandene Mischung versetzt man mit 5,8 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 55°C erhöht und dann 2 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer Dispersion von Mikrokapseln; die Teilchengröße beträgt 2 bis 30 µm; der Wirkstoffgehalt 8,5 Gew.-%.

15

20

25

Beispiel 7**a) Wirkstoff-Dispersion**

- 5 Ein Gemisch aus 760 g Tebuconazole, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

10

b) Mikroapseln

- Es werden 102 g der Dispersion aus a), 28 g Polybutadiendiol (R 45 HT), 0,7 g Bis(neodecanoyloxy)dioctylstannan (Fomrez UL-38), 6,2 g Toluoldiisocyanat und
15 4,7 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,9 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,7 g Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhan-
20 dene Mischung versetzt man mit 5,9 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1,5 Stunden von Raumtemperatur auf 55°C erhöht und dann 1,5 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer
25 Dispersion von Mikroapseln; die Teilchengröße beträgt 3 bis 40 µm; der Wirkstoffgehalt 8,4 Gew.-%.

Beispiel 8**a) Wirkstoff-Dispersion**

5 Ein Gemisch aus 760 g Dichlobenil, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

10

b) Mikrokapseln

Es werden 102 g der Dispersion aus a), 28 g Polybutadiendiol (R 45 HT), 0,7 g Bis(neodecanoyloxy)dioctylstannan (Fomrez UL-38), 6,2 g Toluoldiisocyanat und 4,7 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv
15 gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,9 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,7 g Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhan-
20 dene Mischung versetzt man mit 5,9 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1,5 Stunden von Raumtemperatur auf 55°C erhöht und dann 1,5 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer
25 Dispersion von Mikrokapseln; die Teilchengröße beträgt 7 bis 90 µm; der Wirkstoffgehalt 8,5 Gew.-%.

Beispiel 9**a) Wirkstoff-Dispersion**

- 5 Ein Gemisch aus 760 g Thiacloprid, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

10

b) Mikro kapseln

- Es werden 102 g der Dispersion aus a), 28 g Polybutadiendiol (R 45 HT), 0,7 g Bis(neodecanoyloxy)dioctylstannan (Fomrez UL-38), 6,2 g Toluoldiisocyanat und 4,7 g 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) bei Raumtemperatur intensiv
15 gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 205 g entionisiertem Wasser, 1,9 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,7 g Ligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die vorhan-
20 dene Mischung versetzt man mit 5,9 g einer fünfzigprozentigen wässrigen Lösung von Diethylentriamin. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wird innerhalb 1,5 Stunden von Raumtemperatur auf 55°C erhöht und dann 1,5 Stunden auf 55°C gehalten. Anschließend heizt man auf 60°C hoch und hält diese Temperatur 4 Stunden. Man erhält 350 g einer
25 Dispersion von Mikro kapseln; die Teilchengröße beträgt 3 bis 45 µm; der Wirkstoffgehalt 8,5 Gew.-%.

Beispiel 10**a) Wirkstoff-Dispersion**

- 5 Ein Gemisch aus 760 g Imidacloprid, 1 550 g Mineralöl (Technisches Weißöl Enerpar T 017), 188 g Alkylaryl-polyglykol-ether und 2,5 g Entschäumer (Silikonmasse) wird 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C in einer Perlmühle gemahlen. Es entsteht eine absetzstabile Dispersion, in der 90 % der Wirkstoffpartikel eine Teilchengröße zwischen 1 und 4 µm aufweisen.

10

b) Mikrokapseln

- Es werden 102 g der Dispersion aus a), 27,1 g Stearylmethacrylat, 3,0 g Hexamethyldimethacrylat und 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Man emulgiert diese Mischung bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 240 g entionisiertem Wasser, 5,7 g Gelatine (Bloom 240) und 5,7 g Gummi arabicum mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R) bei 40°C und pH 10. Die entstandene Emulsion wird in einen Rührreaktor überführt. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Der pH-Wert wird unter Rühren mit 1,4 g fünfzigprozentiger wässriger Zitronensäure auf pH 4,1 gestellt. Innerhalb von vier Stunden wird der Ansatz auf kleiner 10°C abgekühlt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend werden 0,6 g einer fünf- undzwanzigprozentigen wässrigen Glutardialdehydlösung sowie 3,5 g einer sechs- unddreißigprozentigen wässrigen Formaldehydlösung zugegeben. Innerhalb von 12 Stunden lässt man die Temperatur des Gemisches auf Raumtemperatur ansteigen. Anschließend wird der Ansatz vier Stunden auf 55°C erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit fünfzigprozentiger wässriger Natronlauge neutralisiert. Man erhält 400 g einer Dispersion von Mikrokapseln; die Teilchengröße beträgt 77 µm; der Wirkstoffgehalt beträgt 7,5 Gew.-%.

30

Stabilitätstest

Zur Simulation der mechanischen Beanspruchung, wie sie beispielsweise bei der Saatgutbehandlung in Taumelmischern auftritt, wurde folgender Test durchgeführt.

5

Es wurden jeweils 7,5 g an Mikrokapsel-Dispersion mit Wasser auf 75 ml aufgefüllt und zusammen mit 30 g Glasperlen, die jeweils einen Durchmesser von 3 mm aufweisen, in eine verschließbare 250 ml-Polyethylen-Weithalsflasche gegeben. Die Flasche wurde 20 Minuten lang bei 25°C maschinell geschüttelt.

10

Die Mikrokapseln wurden jeweils vor und nach dem Schütteln mit einem Mikroskop betrachtet. Dabei wurde der Anteil von perfekten und beschädigten Kapseln für eine Teilchenzahl von mindestens 50 ausgezählt und in Prozent berechnet. Als beschädigt wurden diejenigen Kapseln gewertet, bei denen Öl ausgetreten war und/oder die Hülle deformiert oder aufgeplatzt war.

15

Die eingesetzten Mikrokapsel-Dispersionen und die Versuchsergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

20

Tabelle

Mikrokapsel-Dispersion gemäß Beispiel	Anteil an perfekten Kapseln nach dem Schütteln (in %)
<u>Erfindungsgemäß</u>	
2	94
4	96
5	94
<u>Bekannt aus WO 95/1368:</u>	
Beispiel 2	14

Patentansprüche

1. Mikrokapseln, bestehend aus
 - 5 I) einer Hülle aus Polymermaterial und
 - II) einem Hülleninhalt aus
 - a1) einer kontinuierlichen festen Polymerphase,
 - a2) einer flüssigen Ölphase,
 - 10 a3) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
 - a4) mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel und
 - a5) gegebenenfalls Zusatzstoffen,
- wobei der Gehalt an agrochemischem Wirkstoff in Bezug auf das Gesamt-
15 gewicht der Kapseln zwischen 1 und 75 Gew.-% liegt.
2. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als agro-
chemischer Wirkstoff (a3) ein Fungizid, Bakterizid, Insektizid, Akarizid,
Nematizid, Molluskizid, Herbizid, Pflanzenwuchsregulator, Pflanzennährstoff
20 oder ein Repellent enthalten ist.
3. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle (I)
aus Polyharnstoff besteht.
- 25 4. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle (I)
aus Gelatine, gehärteter Gelatine oder Gelatinekomplexkoazervat besteht.
5. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die konti-
nuierliche feste Polymerphase (a1) aus polymerisierten Einheiten von Vinyl-
30 monomeren und Vernetzern besteht.

6. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kontinuierliche feste Polymerphase (a1) aus Polyurethan besteht.
7. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5 A) eine organische Phase aus
- a0) Monomeren, die eine kontinuierliche feste Polymerphase bilden können,
- 10 a2) einer flüssigen Ölphase,
- a3) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- a4) mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel und
- a5) gegebenenfalls Zusatzstoffen,
- 15 a6) gegebenenfalls Initiatoren und Katalysatoren und
- a7) gegebenenfalls mindestens einer öllöslichen Wandbildungskomponente
- B) in einer wässrigen Phase aus
- 20 b1) Wasser,
- b2) mindestens einem wasserlöslichen Dispergiermittel und
- b3) mindestens einer wasserlöslichen Wandbildungskomponente
- 25 unter Rühren bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C zu feinen Tröpfchen verteilt,
- C) dann unter Ausbildung von Mikrokapseln reagieren lässt und
- 30 D) danach unter Temperaturerhöhung aushärten lässt.

8. Verwendung von Mikrokapseln gemäß Anspruch 1 zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 230 809 A (HEINRICH RUDOLF ET AL) 28 October 1980 (1980-10-28) the whole document ---	1-3, 6-8
Y	WO 95 13698 A (ZENECA LTD) 26 May 1995 (1995-05-26) page 1 -page 4, paragraph 4 page 7, paragraph 2 -page 11 ---	1-3, 6-8
A	US 4 681 806 A (MATKAN JOSEF ET AL) 21 July 1987 (1987-07-21) column 1, line 5 - line 18 column 1, line 48 -column 3, line 57 column 4, line 19 - line 42 column 5, line 23 -column 6, line 56; examples 5-8 --- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2001

Date of mailing of the international search report

19/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Muellners, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/09268

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 30 20 781 A (HOECHST AG) 10 December 1981 (1981-12-10) page 4 -page 5 page 7, paragraph 3 -page 10, paragraph 1 page 15, line 3 - line 25; examples 1,5 ----	1-8
A	CHEMICAL PATENTS INDEX, DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 199824, 10 July 1998 (1998-07-10) Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1998-266956 XP002156712 & JP 10 087404 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 7 April 1998 (1998-04-07) abstract ----	1-8
A	CHEMICAL PATENTS INDEX, DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 199727, 1 August 1997 (1997-08-01) Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1997-294802 XP002156713 & JP 09 110621 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 28 April 1997 (1997-04-28) abstract ----	1-8
A	US 5 277 979 A (KIELBANIA JR ANDREW J ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) column 1 -column 3, line 26 ----	1-8
A	US 4 727 011 A (MAHABADI HADI K ET AL) 23 February 1988 (1988-02-23) column 1, line 8 - line 23 column 4, line 9 - line 35 column 5, line 42 -column 6, line 45 column 7, line 23 - line 50; claims 1-9; examples I-IV -----	1,3,5,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09268

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4230809 A	28-10-1980	DE 2757017 A	12-07-1979
		AR 219360 A	15-08-1980
		AT 375026 B	25-06-1984
		AT 905978 A	15-11-1983
		AU 526316 B	06-01-1983
		AU 4269778 A	28-06-1979
		BE 872950 A	21-06-1979
		BR 7808310 A	07-08-1979
		CA 1136797 A	30-11-1982
		CH 641376 A	29-02-1984
		CS 213368 B	09-04-1982
		DD 141032 A	09-04-1980
		ES 476060 A	16-10-1979
		FR 2412346 A	20-07-1979
		GB 2011923 A,B	18-07-1979
		HU 180473 B	28-03-1983
		IL 56252 A	31-05-1982
		IN 149643 A	27-02-1982
		IT 1102404 B	07-10-1985
		JP 1516582 C	07-09-1989
		JP 54091591 A	20-07-1979
		JP 63058610 B	16-11-1988
		MX 5742 E	09-02-1984
		NL 7812378 A,B,	25-06-1979
		PH 17560 A	01-10-1984
		PT 68957 A	01-01-1979
		SU 1194259 A	23-11-1985
		TR 20464 A	01-07-1981
		ZA 7807146 A	27-12-1979
WO 9513698 A	26-05-1995	AT 167980 T	15-07-1998
		AU 678074 B	15-05-1997
		AU 8111094 A	06-06-1995
		BG 62591 B	31-03-2000
		BG 100562 A	31-12-1996
		BR 9408051 A	24-12-1996
		CA 2176513 A	26-05-1995
		CN 1135160 A	06-11-1996
		CZ 9601396 A	12-02-1997
		DE 69411583 D	13-08-1998
		DE 69411583 T	18-02-1999
		DK 730406 T	28-06-1999
		EP 0730406 A	11-09-1996
		ES 2119354 T	01-10-1998
		HU 74707 A	28-02-1997
		IL 111626 A	22-09-1999
		JP 9505074 T	20-05-1997
		NO 961963 A	14-05-1996
		NZ 275848 A	29-01-1997
		PL 314424 A	02-09-1996
		SI 9420069 A	31-12-1996
		US 6149843 A	21-11-2000
		US 6077522 A	20-06-2000
		US 6015571 A	18-01-2000
		US 5846554 A	08-12-1998
		ZA 9409019 A	17-07-1995
US 4681806 A	21-07-1987	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09268

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3020781 A	10-12-1981	AR 229837 A AT 11144 T AU 540890 B AU 7116381 A BR 8103370 A CA 1180608 A DD 159147 A DE 3168118 D EP 0041210 A ES 502509 D ES 8203233 A IL 62994 A JP 57021932 A NZ 197236 A PH 17491 A PT 73107 A,B TR 21304 A US 4409201 A ZA 8103611 A	30-12-1983 15-01-1985 06-12-1984 10-12-1981 16-02-1982 08-01-1985 23-02-1983 21-02-1985 09-12-1981 01-04-1982 01-07-1982 31-12-1984 04-02-1982 12-04-1983 04-09-1984 01-06-1981 22-03-1984 11-10-1983 30-06-1982
JP 10087404 A	07-04-1998	NONE	
JP 9110621 A	28-04-1997	NONE	
US 5277979 A	11-01-1994	US 5225278 A AT 75634 T AU 2117588 A BR 8804294 A CN 1032118 A DE 3870767 A DK 475588 A EP 0305212 A ES 2032562 T FI 883926 A,B, HK 77392 A IE 60710 B IL 87560 A JP 1070505 A KR 9704693 B MX 172182 B NO 883742 A,B, NZ 225883 A PT 88341 A,B ZA 8806080 A	06-07-1993 15-05-1992 20-04-1989 14-03-1989 05-04-1989 11-06-1992 27-02-1989 01-03-1989 16-02-1993 27-02-1989 16-10-1992 10-08-1994 14-01-1993 16-03-1989 02-04-1997 06-12-1993 27-02-1989 26-07-1991 30-06-1989 26-04-1989
US 4727011 A	23-02-1988	JP 63109446 A	14-05-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09268

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 230 809 A (HEINRICH RUDOLF ET AL) 28. Oktober 1980 (1980-10-28) das ganze Dokument ---	1-3,6-8
Y	WO 95 13698 A (ZENECA LTD) 26. Mai 1995 (1995-05-26) Seite 1 -Seite 4, Absatz 4 Seite 7, Absatz 2 -Seite 11 ---	1-3,6-8
A	US 4 681 806 A (MATKAN JOSEF ET AL) 21. Juli 1987 (1987-07-21) Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 18 Spalte 1, Zeile 48 -Spalte 3, Zeile 57 Spalte 4, Zeile 19 - Zeile 42 Spalte 5, Zeile 23 -Spalte 6, Zeile 56; Beispiele 5-8 --- -/--	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Muellners, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 20 781 A (HOECHST AG) 10. Dezember 1981 (1981-12-10) Seite 4 -Seite 5 Seite 7, Absatz 3 -Seite 10, Absatz 1 Seite 15, Zeile 3 - Zeile 25; Beispiele 1,5 ----	1-8
A	CHEMICAL PATENTS INDEX, DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 199824, 10. Juli 1998 (1998-07-10) Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1998-266956 XP002156712 & JP 10 087404 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 7. April 1998 (1998-04-07) Zusammenfassung ----	1-8
A	CHEMICAL PATENTS INDEX, DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 199727, 1. August 1997 (1997-08-01) Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1997-294802 XP002156713 & JP 09 110621 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 28. April 1997 (1997-04-28) Zusammenfassung ----	1-8
A	US 5 277 979 A (KIELBANIA JR ANDREW J ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) Spalte 1 -Spalte 3, Zeile 26 ----	1-8
A	US 4 727 011 A (MAHABADI HADI K ET AL) 23. Februar 1988 (1988-02-23) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 23 Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 35 Spalte 5, Zeile 42 -Spalte 6, Zeile 45 Spalte 7, Zeile 23 - Zeile 50; Ansprüche 1-9; Beispiele I-IV -----	1,3,5,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09268

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4230809 A	28-10-1980	DE 2757017 A	12-07-1979
		AR 219360 A	15-08-1980
		AT 375026 B	25-06-1984
		AT 905978 A	15-11-1983
		AU 526316 B	06-01-1983
		AU 4269778 A	28-06-1979
		BE 872950 A	21-06-1979
		BR 7808310 A	07-08-1979
		CA 1136797 A	30-11-1982
		CH 641376 A	29-02-1984
		CS 213368 B	09-04-1982
		DD 141032 A	09-04-1980
		ES 476060 A	16-10-1979
		FR 2412346 A	20-07-1979
		GB 2011923 A, B	18-07-1979
		HU 180473 B	28-03-1983
		IL 56252 A	31-05-1982
		IN 149643 A	27-02-1982
		IT 1102404 B	07-10-1985
		JP 1516582 C	07-09-1989
		JP 54091591 A	20-07-1979
		JP 63058610 B	16-11-1988
		MX 5742 E	09-02-1984
		NL 7812378 A, B,	25-06-1979
		PH 17560 A	01-10-1984
		PT 68957 A	01-01-1979
		SU 1194259 A	23-11-1985
		TR 20464 A	01-07-1981
		ZA 7807146 A	27-12-1979
WO 9513698 A	26-05-1995	AT 167980 T	15-07-1998
		AU 678074 B	15-05-1997
		AU 8111094 A	06-06-1995
		BG 62591 B	31-03-2000
		BG 100562 A	31-12-1996
		BR 9408051 A	24-12-1996
		CA 2176513 A	26-05-1995
		CN 1135160 A	06-11-1996
		CZ 9601396 A	12-02-1997
		DE 69411583 D	13-08-1998
		DE 69411583 T	18-02-1999
		DK 730406 T	28-06-1999
		EP 0730406 A	11-09-1996
		ES 2119354 T	01-10-1998
		HU 74707 A	28-02-1997
		IL 111626 A	22-09-1999
		JP 9505074 T	20-05-1997
		NO 961963 A	14-05-1996
		NZ 275848 A	29-01-1997
		PL 314424 A	02-09-1996
		SI 9420069 A	31-12-1996
		US 6149843 A	21-11-2000
		US 6077522 A	20-06-2000
		US 6015571 A	18-01-2000
		US 5846554 A	08-12-1998
		ZA 9409019 A	17-07-1995
US 4681806 A	21-07-1987	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung... die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09268

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3020781 A	10-12-1981	AR 229837 A	30-12-1983
		AT 11144 T	15-01-1985
		AU 540890 B	06-12-1984
		AU 7116381 A	10-12-1981
		BR 8103370 A	16-02-1982
		CA 1180608 A	08-01-1985
		DD 159147 A	23-02-1983
		DE 3168118 D	21-02-1985
		EP 0041210 A	09-12-1981
		ES 502509 D	01-04-1982
		ES 8203233 A	01-07-1982
		IL 62994 A	31-12-1984
		JP 57021932 A	04-02-1982
		NZ 197236 A	12-04-1983
		PH 17491 A	04-09-1984
		PT 73107 A, B	01-06-1981
		TR 21304 A	22-03-1984
		US 4409201 A	11-10-1983
		ZA 8103611 A	30-06-1982
JP 10087404 A	07-04-1998	KEINE	
JP 9110621 A	28-04-1997	KEINE	
US 5277979 A	11-01-1994	US 5225278 A	06-07-1993
		AT 75634 T	15-05-1992
		AU 2117588 A	20-04-1989
		BR 8804294 A	14-03-1989
		CN 1032118 A	05-04-1989
		DE 3870767 A	11-06-1992
		DK 475588 A	27-02-1989
		EP 0305212 A	01-03-1989
		ES 2032562 T	16-02-1993
		FI 883926 A, B,	27-02-1989
		HK 77392 A	16-10-1992
		IE 60710 B	10-08-1994
		IL 87560 A	14-01-1993
		JP 1070505 A	16-03-1989
		KR 9704693 B	02-04-1997
		MX 172182 B	06-12-1993
		NO 883742 A, B,	27-02-1989
		NZ 225883 A	26-07-1991
		PT 88341 A, B	30-06-1989
		ZA 8806080 A	26-04-1989
US 4727011 A	23-02-1988	JP 63109446 A	14-05-1988